ارزیابی رفتار واکنش‌پذیری نانوپودر آلومینیم تهیه شده به روش تبخیر ـ چگالش تحت اتمسفر هوا*

سید حجت‌ا... حسینی[۱] سعید شیبانی[۲] ضیاء والفی[۳]

چکیده

در این مقاله واکنش‌پذیری نانوپودر آلومینیم تحت اتمسفر هوا بررسی شده است. نانوپودر آلومینیم به روش تبخیر - چگالش تولید گردید. رفتار حرارتی این نانوپودر با اندازه متوسط ذرات ٤٥ نانومتر تحت اکسیداسیون غیر همدما به روش آنالیز حرارتی افتراقی و وزن‌سنجی حرارتی مطالعه شد. همچنین نتایج مربوط به نانوپودر با پودر میکرونی مورد مقایسه قرار گرفت. از پارامترهایی مانند دمای آغاز واکنش اکسیداسیون و دمای سرعت حداکثر اکسیداسیون به منظور ارزیابی واکنش‌پذیری نانوپودر بهره‌گیری شد که مقادیر به دست آمده برای نانوپودر مورد بررسی به ترتیب ٤٩٠°C و ٥٢٨°C بود. ملاحظه شد که واکنش‌پذیری بالای نانوپودر افزون بر مساحت سطح بسیار بالای آن به انحراف شکل ذرات از حالت کروی و همچنین گسترهٔ وسیع اندازه ذرات مربوط است.

واژه‌های کلیدی نانوپودر آلومینیم، تبخیر - چگالش، واکنش‌پذیری.

Assessment of Aluminum Nanopowder Reactivity Behavior Produced by Evaporation - Condensation Method under Air Atmosphere

S. H. Hosseini S. Sheibani Z. Valefi

Abstract

In this paper aluminum nanopowder reactivity was investigated under air atmosphere. Aluminum nanopowder was produced through evaporation-condensation method. The thermal behavior was studied via non-isothermal oxidation of nanopowders with average particle size of 45 nm by differential thermal analysis and thermogravimetry analysis. Comparisons were also made to the micrometer sized particles. Several parameters have been used to characterize the reactivity of aluminum nanoparticles, including the onset and temperature of maximum oxidation rate, which were 490 °C and 528 °C, respectively. It was found that beside the superior surface area, the high reactivity of nanopowders may be attributed to the deviation of nanoparticles from spherical shape and broad particle size distribution.

Key Words Aluminum Nanopowder, Evaporation-Condensation, Reactivity.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۸۸/۹/۳۰ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۸۹/۱/۲۳ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) مرکز تحقیقات مواد فلزی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(۲) عهده‌دار مکاتبات: دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران

(۳) مرکز تحقیقات مواد فلزی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

مقدمه

امروزه تولید و مشخصه‌یابی نانوپودر مـواد مختلـف در علم و فناوری نوین بسیار مورد توجه قرار گرفته است. اهمیت این گونه مواد از یک طرف به خاطر نیاز عملی به مواد جدید است کـه برخـی مواقـع تنهـا از اجـزای پودری قابل تهیه هـستند و از طـرف دیگـر تمایـل بـه بررسی خواص ذرات بسیار ریز، به ویژه ذرات با ابعـاد زیر ۱۰۰ نانومتر که در چهـارچوب دانـش نانوفنـاوری بسیار حائز اهمیت‌اند، می‌باشد. در این راسـتا تـوجهی خـاص بـه روش‌هـای کارآمـد و مـؤثر بـرای تهیـه نانوپودرها شده است. بـه طـور کلـی روش‌هـای تهیـه نانوذرات را بـسته بـه فـاز محـیط حـین تـشکیل ذره، می‌توان به دو دسته فاز مایع و فاز گازی تقـسیم نمـود. در روش فاز مایع، امکـان آلـودگی ذرات وجـود دارد، چرا که نانو ذرات از محلول تهیـه مـی‌شـوند. بنـابراین خلوص محصول به خلوص مواد اولیه وابـسته اسـت. در روش فاز گازی، نانو ذرات طی فرآیندهای فیزیکی یا شیمیایی تهیه می‌شوند. در میان نانوپودرهـا تولیـد و بررسی خواص نانوپودر آلومینیم مورد توجه بسیاری از محققـان قـرار گرفتـه اسـت. روش‌هـای فـاز گـازی گوناگونی برای تهیه نانوپودر آلومینیم از مذاب وجـود داشـــته کـــه از ایـــن میـــان روش اتمیـــزه کـــردن (Atomization) مذاب و سپس چگالش بخار آلـومینیم در اتمسفر گازی به طور عمده در دنیا استفاده می‌شود. ایـــن روش بـــه عنـــوان روش تبخیـــر – چگـــالش (Evaporation-Condensation) معـروف اسـت [1-5]. ایــن راســتا بــسیاری از پژوهــشگران ماننــد Panda و Pratsinis [6] و Aristizabal و همکارانش [7] به مـدل سازی و بررسی تجربی فرآیند تولید نانوپودر آلـومینیم به روش تبخیر – چگالش در راکتور با جریان آئروسـل (Aerosol) پرداخته‌اند.

از جمله مهم‌ترین کاربردهای نـانوپودر آلـومینیم می‌توان به سوخت جامد، پاشـش حرارتـی (Thermal Spray) و متالورژی پودر اشـاره نمـود. حـال آنکـه بـا توجه به نوع کاربرد و استفاده مورد انتظار از محـصول، طراحـی و کنتـرل شـرایط فرآینـد بایـستی بـه نحـوی صورت گیرد که خواص نهایی مورد نظر حاصل شود. به عنوان مثال در ارتباط با کاربردهای پاشش حرارتی و متالورژی پودر حذف ذرات فوق‌العـاده ریـز مزیتـی در خواص فشرده‌سازی محصول و حذف خطرات تنفسی مرتبط با آن محسوب می‌گردد[3].

به طور کلی افزایش نسبت سطح به حجم عامـل اصلی فعالیت بالای نـانوذرات اسـت و از ایـن رو، بـا توجـه بـه واکـنش‌پـذیری شـیمیایی بـالای نـانوپودر آلومینیم، زمینه‌هـای احتراقـی از جملـه کاربردهـای آن محـسوب مـی‌شـود[8]. بـه طـوری کـه بـا توجـه بـه بررسی‌های گذشـته ملاحظـه شـده اسـت کـه افـزودن نانوپودر آلومینیم به سوخت‌های جامـد سـبب افـزایش سرعت احتراق حتی در برخی موارد بـین ۱۰–۵ برابـر شده است. این کاربرد نانوپودر آلومینیم به خاطر دمـای آغاز اکسیداسیون پایین و سـرعت بـالای اکـسیداسیون است. از طرف دیگر این نـسبت سـطح بـه حجـم بـالا سبب شده تا حمل و نقل آن بـسیار مـشکل باشـد[9]. بدین منظور سطح ذرات در اتمسفر حاوی اکـسیژن بـا فشار کم اکسید شده تا لایه نازکی از اکسید روی سطح تشکیل و از اکسیداسیون بیشتر ممانعت کند.

در پژوهش حاضـر نـانوپودر آلـومینیم بـه روش تبخیر- چگالش تولید شده است. همان گونه کـه قـبلاً هم بیان شد، ارزیابی خـواص و مشخـصات محـصول بایستی در راستای کاربرد نهایی آن باشد. نظر به امکان کـاربرد نـانوپودر آلـومینیم تهیـه شـده در زمینـه‌هـای احتراقی، ارزیابی میـزان فعالیـت و واکـنش‌پـذیری آن حائز اهمیت است. همچنین با توجه به این که مکانیزم دقیق افزایش سرعت احتراق نانوپودر آلومینیم به طـور کامـل مـشخص نیـست و معمـولاً واکـنش‌پـذیری نانوپودرهای تهیه شده از روش‌های مختلـف متفـاوت است، لذا در ایـن نوشـتار بـه مشخـصه‌یـابی نـانوپودر آلومینیم تهیه شده از جنبه میزان واکـنش‌پـذیری آن بـا اکسیژن هوا و مقایسه با پودر میکرونـی پرداختـه شـده است.

فرآیند تولید نانوپودر آلومینیم

در این بررسی از روش تبخیر – چگالش به منظور تهیه نانوپودر آلومینیم استفاده شده است. به طور کلی هدف

در این روش تولید نانوذرات آلومینیم بـا قطـر کمتـر از ۱۰۰ نانومتر همراه با پوشـش محـافظ اکـسیدی اسـت. فرآیند تولید با این روش شامل بخش منبـع حرارتـی و بخش تولید نانوپودر است. از منبع حرارتی بـه منظـور تأمین انرژی مورد نیاز برای تبخیر فلز مورد نظر با نرخ معین استفاده می‌شود. البته ممانعت از آلودگی محصول و واکـنش‌هـای ناخواسـته ماننـد اکـسیداسیون در ایـن مرحلـه بـسیار مهـم اسـت. بخـش دوم فرآینـد شـامل راکتوری بوده که دمای گاز به سـبب هـدایت حرارتـی ناشی از دیواره‌ها و یـا تزریـق یـک گـاز خنـک‌کننـده کاهش می‌یابد. سپس با کاهش دمای گاز، نسبت اشباع (Saturation Ratio) افزایش یافته و جوانـه‌هـای اولیـه طی فرآیند جوانه‌زنی همگن تشکیل می‌شوند. به دنبـال جوانه‌زنی ذرات، رشد آنها توسط چگالش و یـا تجمـع صورت می‌گیرد. جزییات فرآیند تولید در جـای دیگـر به تفصیل آورده شده است [10]. بنابراین بـا توجـه بـه اینکه در این مقالـه هـدف ارزیـابی خـواص محـصول نانوپودر تهیه شده از نظر میزان واکنش‌پذیری آن است، از ذکر مجدد آنها خودداری می‌شود.

روش انجام آزمایش‌ها

به منظور مشخـصه‌یـابی نـانوپودر تهیـه شـده از جنبـه واکنش‌پذیری، ویژگـی‌هـایی ماننـد ترکیـب شـیمیایی، مورفولوژی و اندازه ذرات، مساحت سـطح و خـواص حرارتی مورد ارزیابی قرار گرفتند. افزون بر ایـن بـرای داشتن درک بهتر از خواص نانوپودر تهیه شـده، نمونـه پودر آلومینیم میکرونی (ساخت شـرکت مـرک آلمـان) نیز تحت آنالیزهای یکسان قرار گرفت و مقایسه شد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy(SEM)) و طیف‌سنجی تفکیک انرژی (Energy Dispersive Spectroscopy(EDS))

برای بررسی ریزساختار و مورفولوژی (اندازه، توزیع و شکل ذرات) پودر میکرونی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل CamScan MV2300 در دانـشگاه تهـران استفاده شد. به منظور حصول کیفیت بهتـر در تـصاویر میکروسکپی سطح نمونه‌ها توسط دستگاه پوشش‌دهـی از نوع پراکنشی با لایـه نـازکی از پلاتـین پوشـش داده شد. همچنین آنالیز کمی عناصـر در پـودر میکرونـی و نانوپودر توسط دستگاه طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس مدل Oxford (7538 model) انجام شد.

میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission Electron Microscopy(TEM))

برای بررسی ریزساختار و مورفولوژی نـانوپودر تولیـد شده از میکروسکوپ الکترونی عبـوری مـدل Philips EM208s-100 kV استفاده شد. به منظور آمـاده‌سـازی نمونه ابتدا نانوپودر تولید شده به روش التراسونیک در اتانول به صـورت معلـق در آمـد و پـس از قرارگیـری ذرات روی فیلم کربن (به ضخامت ۳۰ نانومتر) توسـط یـک شـبکه نیکلـی بـا مـش ۲۰۰ درون دسـتگاه قـرار گرفت.

مساحت سطح ویژه

مساحت سطح ذرات معیاری اسـت کـه بیـانگر سـطح خارجی ذرات تشکیل‌دهنده پودر اسـت. ارتبـاط آن بـا خواص هندسی و سینتیکی پودر اهمیت بـسیاری دارد. در مواردی ماننـد فعالیـت شـیمیایی، جـذب سـطحی، فشردن و تف‌جوشی، سطح ذرات به عنوان عاملی مهم در تعیین و بررسی عملکـرد پـودر مـورد توجـه قـرار می‌گیرد. به طـور کلـی روش جـذب سـطحی روشـی متداول در تعیین مساحت سطح ذرات اسـت. در روش جذب سـطحی ابتـدا آلـودگی‌هـای موجـود در سـطح خارجی ذرات از طریق حرارت دادن پودر در خلاء یـا گازهای خنثی حذف می‌گردند. در ادامه جامد به دست آمده در خلاء سرد می‌شود. سطح تمیز ذرات پـودر در مجاورت گازی با فشار جزیی معین قرار گرفته و میزان گاز جذب شده بر حـسب فـشار جزیـی انـدازه‌گیـری می‌شود. بعد از هر مرحله جذب در فـشار ثابـت، دفـع فـاز گـازی جـذب شـده از ذرات در دمـای ثابـت

اندازه‌گیری می‌شود. با محاسبه اختلاف بین مقدار اولیه و نهایی گاز، میزان گاز جذب شده توسط ذرات محاسبه شده و در نهایت حجم گاز جذب شده توسط ذرات پودر بر حسب فشار نسبی بیان می‌شود. از آنجا که از معادله Brunaure, Emmett and Teller (BET) برای تعیین میزان جذب استفاده می‌شود این روش به آنالیز BET معروف است [11].

مساحت سطح ویژه متوسط نانوپودرهای تولید شده توسط جذب گاز نیتروژن در دمای ۷۷ درجه کلوین و با استفاده از معادله BET تعیین شده است. مدل دستگاه مورد استفاده BEL-Belsorp II بوده است. لازم به ذکر است که برای حذف آلودگی‌های سطحی و گازهای جذب شده سطحی یک مرحله گرمایش در دمای $^{\circ}C$ ۱۵۰ به مدت ۱۵ ساعت روی نمونه‌ها انجام گرفت.

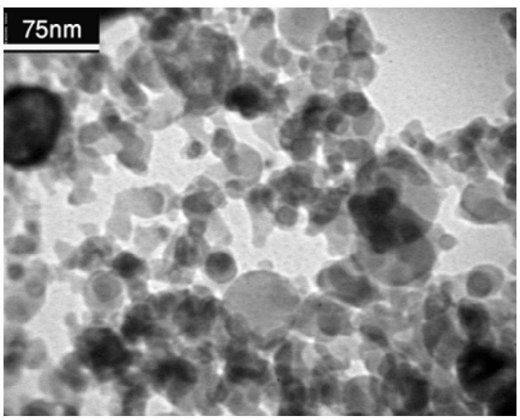
آنالیز حرارتی افتراقی (Differential Thermal Analysis(DTA))، وزن‌سنجی حرارتی (Thermal Gravimetry(TG)) و وزن‌سنجی حرارتی افتراقی (Differential Thermal Gravimetry(DTG))

میزان فعالیت و واکنش‌پذیری پودرها با روش آنالیز حرارتی تعیین شد. مدل دستگاه مورد استفاده Pyris Diamond بود. آزمایش تحت اتمسفر هوا با نرخ گرمایش $^{\circ}Cmin^{-1}$ ۵ انجام شد. پودر مورد استفاده به وزن mg ۳ درون بوته‌های آلومینایی قرار گرفت. محدوده دمایی آزمایش بین دمای محیط تا $^{\circ}C$ ۷۵۰ بود. به منظور افزایش دقت نتایج، آزمایش‌ها دو بار تکرار شد.

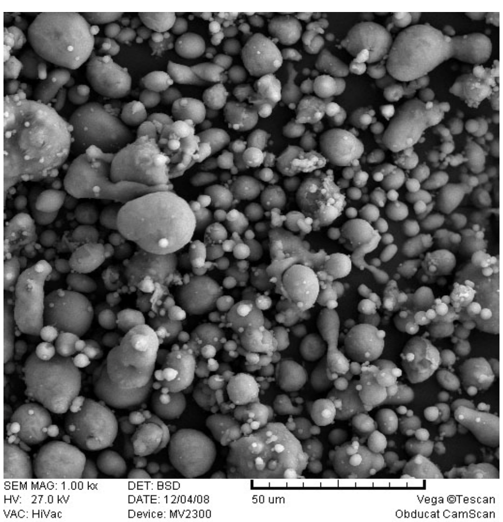
نتایج و بحث

آنالیز SEM و EDS. تصویر TEM نانوذرات آلومینیم در شکل (۱)، ذرات با محدوده اندازه زیر ۱۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود نانوپودر از توزیع اندازه ذرات نسبتاً وسیع برخوردار است. با توجه به این تصاویر و به کمک تحلیل آنها با نرم‌افزار image analyzer اندازه متوسط ذرات حدود ٤٥ نانومتر است.

همچنین شکل (۲) تصویر مربوط به آنالیز SEM نمونه پودر آلومینیم میکرونی را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل ملاحظه می‌شود ذرات نسبتاً کروی بوده و دارای محدوده اندازه ذرات ۳۰-۲ میکرون هستند. اندازه متوسط ذرات نیز با کمک نرم‌افزار image analyzer تقریباً برابر با ۱۰ میکرون به دست آمد.



شکل ۱ تصویر TEM نانوپودر آلومینیم



شکل ۲ تصویر SEM پودر میکرونی آلومینیم

از روش EDS نیز به منظور تعیین ترکیب شیمیایی نانوذرات آلومینیم استفاده شده است. شایان ذکر است که این آنالیز روی ذرات آگلومره بزرگ و در قسمت‌های مختلف نمونه انجام شده است تا دقت آنالیز انجام شده بالا باشد. همچنین به منظور مقایسه، آنالیز EDS روی نمونه پودر آلومینیم میکرونی نیز انجام شده است.

درصد عناصر موجود در نانوپودر آلومینیم تولید شده و پودر میکرونی که از آنالیز EDS تعیین شده است، به ترتیب در جدول‌های (۱ و ۲) آمده است. ملاحظه می‌شود که ترکیب محصول شامل آلومینیم و اکسیژن است که بیانگر حضور لایه اکسید آلومینیم روی سطح ذرات نانومتری و میکرونی است. از مقایسه نتایج ملاحظه می‌شود که درصد وزنی اکسیژن در نانوپودر ۷/۷۲ درصد است، در حالی که در پودر میکرونی اکسیژن به میزان بسیار کمتر ۰/۹ درصد اتمی وجود دارد. بنابراین با فرض اینکه اکسیژن تنها به صورت ترکیب اکسید آلومینیم (Al_2O_3) در هر دو نوع پودر وجود داشته باشد، امکان محاسبه درصد وزنی اکسید آلومینیم و آلومینیم فلزی وجود دارد. بر همین اساس درصد وزنی آلومینیم فلزی موجود در نانوپودر ۸۳/۵۹ و درصد وزنی اکسید آلومینیم آن ۱۶/۴۱ درصد (معادل با ۸/۶۸ درصد وزنی آلومینیم موجود به صورت اکسیدی) است. این بدان معنی است که مقدار آلومینیم فعال و قابل احتراق در محصول به دست آمده حدود ۸۴ درصد است. در حالی که درصد وزنی آلومینیم فلزی موجود در پودر میکرونی ۹۷/۹۹ و درصد وزنی اکسید آلومینیم آن ۲/۰۱ درصد (معادل با ۱/۰۱ درصد وزنی آلومینیم موجود به صورت اکسیدی) است. در نتیجه درصد اکسید آلومینیم موجود در نانوپودر تهیه شده حدود ۱۵ درصد بیشتر از مقدار اکسید موجود در پودر میکرونی است. علت این موضوع نیز به اندازه بسیار ریز نانوپودر تهیه شده و یا به عبارت دیگر به نسبت سطح به حجم بسیار بالاتر ذرات نانومتری در مقایسه با ذرات میکرونی بر می‌گردد. در اینجا خاطر نشان می‌شود علت اکسید شدن فقط ۸/۶۸ درصد وزنی آلومینیم در نانوپودر، به مرحله غیرفعال نمودن محصول در فرآیند تولید مربوط است که سطح نانوذرات پس از تولید به طور کاملاً کنترل شده توسط گاز آرگون حاوی مقدار ناچیز و مشخص اکسیژن اکسید شده است.

جدول ۱ درصد عناصر موجود در نانوپودر آلومینیم به دست آمده از آنالیز EDS.

عنصر	درصد اتمی (٪)	درصد وزنی (٪)
اکسیژن	۱۲/۳۶	۷/۷۲
آلومینیم	۸۷/٦٤	۹۲/۲۸

جدول ۲ درصد عناصر موجود در پودر آلومینیم میکرونی به دست آمده از آنالیز EDS

عنصر	درصد اتمی (٪)	درصد وزنی (٪)
اکسیژن	۱/۵۱	۰/۹۰
آلومینیم	۹۸/٤۹	۹۹/۱۰

با توجه به مقدار آلومینیم فلزی و اندازه متوسط ذرات، ضخامت لایه اکسیدی (t_{oxide}) از موازنه جرم و با استفاده از رابطه (۱) قابل محاسبه است [12].

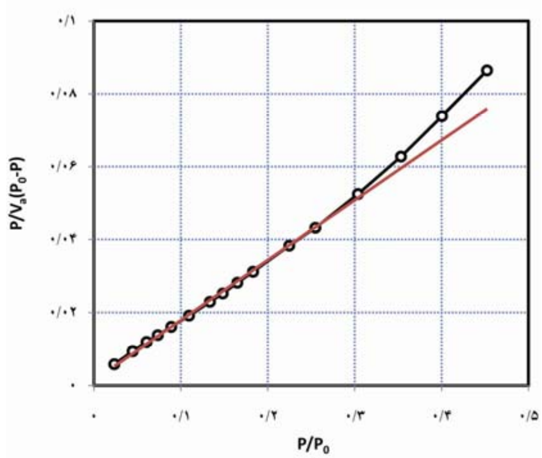
$$t_{oxide} = R_{\circ}\left[1-\left(\frac{\rho_{Al_2O_3}c}{\rho_{Al}+c(\rho_{Al_2O_3}-\rho_{Al})}\right)^{1/3}\right] \qquad (1)$$

که در آن $R_{\circ}$ شعاع ذره (شامل لایه اکسیدی)، c کسر آلومینیم موجود، $\rho_{Al_2O_3}$ چگالی اکسید آلومینیم ($3/05\ gcm^{-3}$) و ρ_{Al} چگالی آلومینیم ($2/7\ gcm^{-3}$) است. بنابراین با توجه به قطر متوسط در حدود ٤۵ نانومتر نانوذرات، ضخامت لایه اکسیدی محافظ روی سطح ذرات به طور متوسط حدود ۱/۱٦ نانومتر به دست می‌آید. لذا فرض تشکیل لایه اکسیدی محافظ با ضخامت ۳-۲ نانومتر روی سطح ذرات منطقی به نظر

می‌رسد. این نتایج با نتایج به دست آمده توسط سایر محققان سازگاری مطلوبی دارد [3,4].

آنالیز BET

ویژگی‌های سطحی نانوپودر تهیه شده به روش BET آنالیز شد که منحنی BET مربوط به آن در شکل (۳) نشان داده شده است.



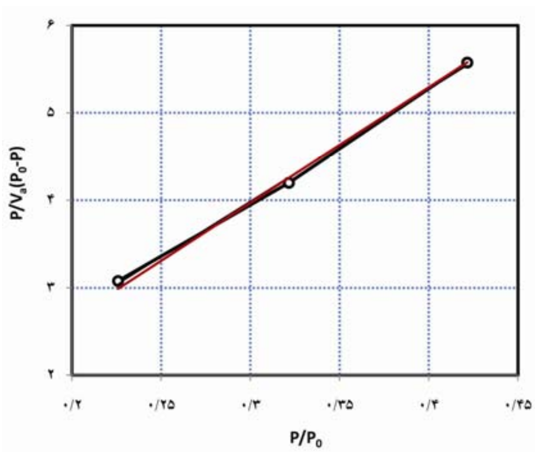
شکل ۳ منحنی BET نانوپودر آلومینیم تولید شده به روش تبخیر ـ چگالش

مساحت سطح ویژه پودر حدود ۲۶/۲۲۷ m^2g^{-1} به دست آمده است. با فرض کروی بودن ذرات، قطر ذره معادل BET از رابطه (۲) قابل محاسبه است [13,14]:

$$d_p = \frac{6}{\rho_{Al} S_a} \qquad (۲)$$

که در آن d_p قطر معادل BET ذره، ρ_{Al} چگالی آلومینیم در دمای محیط و S_a مساحت سطح ویژه است. بنابراین با توجه به رابطه بالا قطر معادل BET حدود ۸۵ نانومتر به دست می‌آید. ملاحظه می‌شود که اندازه ذره به‌دست آمده از آنالیز سطح بزرگ‌تر از مقادیر به دست آمده از روش TEM است. علت این مطلب احتمالاً به این موضوع مربوط است که S_a وابستگی شدیدی به تخلخل سطحی ذرات (صافی سطح) دارد. به نحوی که تخلخل‌های باز سبب محاسبه قطر ذرات کمتر از مقدار واقعی و تخلخل بسته سبب تخمین قطر ذرات بیشتر از مقدار واقعی می‌شود [14]. افزون بر این آگلومراسیون احتمالی ذرات حین گرمایش نانوپودر قبل از آنالیز BET تا دمای ۱۵۰ $^{\circ}C$ برای خشک کردن ذرات، بسته شدن برخی تخلخل‌های باز را امکان‌پذیر نموده و قطر معادل BET ذرات تا حدودی بیشتر تخمین زده شده است.

در شکل (٤) نیز منحنی BET مربوط به پودر میکرونی آلومینیم برای مقایسه آورده شده است. بر اساس معادله BET مساحت ویژه سطح پودر حدود ۰/۳۳٦٦ m^2g^{-1} به دست آمده است. لذا با توجه به رابطه بالا قطر معادل BET مربوط به پودر میکرونی حدود ٦/٦۰۲ میکرون محاسبه شد.

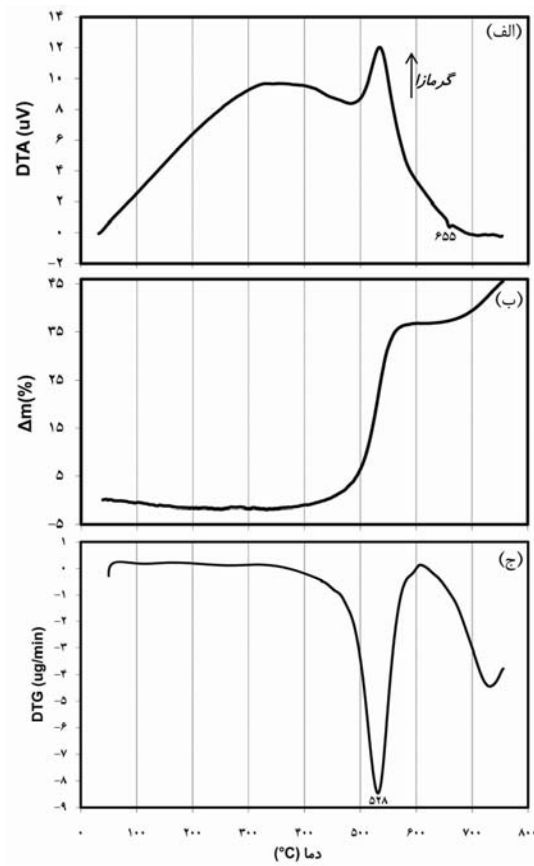


شکل ٤ منحنی BET پودر میکرونی آلومینیم

آنالیز حرارتی

به طور کلی علی‌رغم اینکه حین فرآیند تولید، ذخیره‌سازی، حمل و نقل و فرآوری، فعالیت پایین پودر آلومینیم مطلوب است، در فرآیند اکسیداسیون سرعت زیاد و درجه بالای استحاله مطلوب است. به منظور بررسی واکنش‌پذیری پودرها تعیین پارامترهای دمای شروع اکسیداسیون، دمای سرعت اکسیداسیون ماکزیمم و اثر حرارتی به عنوان سطح زیر پیک منحنی DTA پیشنهاد می‌شود. واکنش‌پذیری پودر توسط این

پارامترها، حین اکسیداسیون غیر همدما تحت گرم کردن کنترل شده در هوا قابل تخمین است [14]. لذا آنالیز حرارتی نانوپودر و پودر میکرونی تحت شرایط یکسان آزمایش مورد توجه قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیز حرارتی روی نانوپودر و پودر میکرونی به ترتیب در شکل‌های (۵ و ٦) آورده شده است.

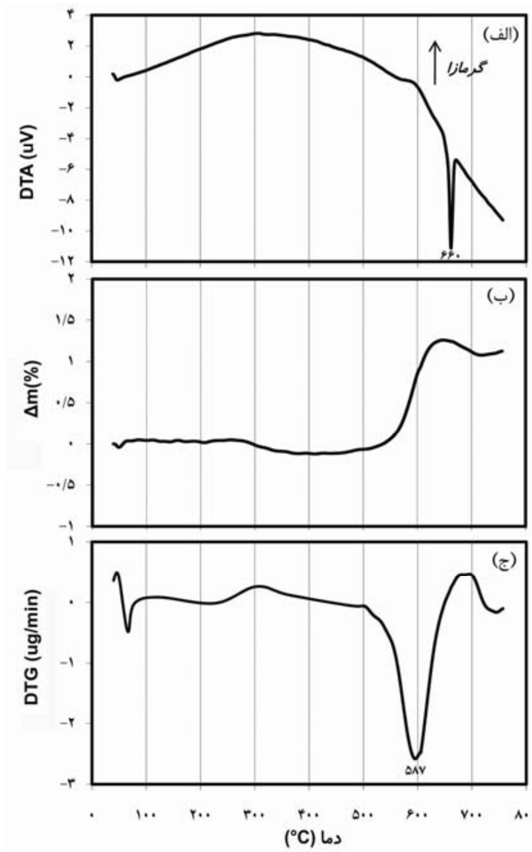


شکل ۵ نمودارهای آنالیز حرارتی مربوط به نانوپودر آلومینیم الف) DTA، ب) TG و ج) DTG.

اولین پارامتر قابل استخراج از این نتایج دمای آغاز اکسیداسیون پودرها است. این واکنش به صورت پیکی گرمازا در منحنی‌های DTA ملاحظه می‌شود. با توجه به اینکه استخراج دمای شروع از این منحنی‌ها ممکن است از دقت کافی برخوردار نباشد، دمای آغاز اکسیداسیون از منحنی TG و DTG تشخیص داده شده است تا نتایج برای مقایسه دقت بالاتری داشته باشند. شایان ذکر است که نظر به ماهیت واکنش اکسیداسیون آلومینیم، این فرآیند با افزایش وزن همراه است که در شکل‌های (۵ و ٦) (ب و ج) ملاحظه می‌شود. بدین منظور برای تشخیص دما با بیشترین دقت، مقادیر از امتداد مماس‌های رسم شده بر منحنی‌ها و محل تقاطع این خطوط مماس به دست آمده است. این روش، روشی استاندارد برای تعیین دمای شروع واکنش از منحنی‌های TG و DTG است [۱۵]. بنابراین دمای شروع اکسیداسیون نانوپودر و پودر میکرونی آلومینیم به ترتیب حدود $490^{\circ}C$ و $550^{\circ}C$ است. لذا دمای آغاز اکسیداسیون نانوپودر تهیه شده در این پژوهش حدود $60^{\circ}C$ کمتر از دمای آغاز اکسیداسیون مربوط به پودر میکرونی است. این در حالی است که با توجه به بررسی‌های انجام شده توسط Sun و همکارانش [12]، محدوده دمای شروع اکسیداسیون برای نانوپودرهای آلومینیم با اندازه متوسط ذرات تا ۵۰ نانومتر، حدود $^{\circ}C$ ۵۳۰-۵۰۰ بوده است. علت اینکه دمای شروع اکسیداسیون نانوپودر تهیه شده در پژوهش حاضر نسبت به نتایج سایر محققان تا حدی کمتر است، احتمالاً به توزیع وسیع اندازه ذرات نانوپودر برمی‌گردد. زیرا این گستردگی اندازه ذرات سبب شده تا ذرات با ابعاد بسیار ریز (کمتر از ۲۰ نانومتر) در نمونه حضور داشته که طی افزایش دما در فاصله زمانی کوتاه‌تری اکسید شده و با آزاد شدن گرمای حاصل از اکسیداسیون این ذرات، احتراق سایر ذرات نیز تسهیل می‌شود. بنابراین نتیجه کلی حاصل شده دمای آغاز واکنش کمتر نانوپودر تهیه شده خواهد بود.

افزون بر این ملاحظه می‌شود که دمای آغاز اکسیداسیون هر دو پودر مورد بررسی کمتر از نقطه ذوب آلومینیم ($660^{\circ}C$) است. این در حالی است که در موارد بسیار معدودی مانند نتایج Ilyin و همکارانش [14] ، دمای آغاز اکسیداسیون مربوط به پودرهای میکرونی به مقدار $820^{\circ}C$ و $920^{\circ}C$ نیز گزارش شده است که بیشتر از نقطه ذوب آلومینیم است. یعنی ذرات پس از ذوب اکسید می‌شوند. علت

این مقادیر بالای دمای شروع اکسیداسیون به مورفولوژی ذرات و شکل کاملاً کروی آنها ارتباط داده شده است.



شکل ٦ نمودارهای آنالیز حرارتی مربوط به پودر میکرونی آلومینیم الف) DTA، ب) TG و ج) DTG

پارامتر دوم مربوط به ارزیابی واکنش‌پذیری یعنی دمای حداکثر سرعت انجام فرآیند اکسیداسیون با توجه به منحنی‌های DTG (شکل‌های ۵ (ج) و ٦ (ج)) برای نانوپودر حدود $^{\circ}C$ ۵۲۸ و برای پودر میکرونی حدود $^{\circ}C$ ۵۸۷ است. علت کمتر بودن دمای اکسیداسیون نانوپودر نسبت به پودر میکرونی علاوه بر سطح بالاتر به سبب اندازه کمتر ذرات، به انحراف بیشتر شکل ذرات از حالت کروی در نانوپودر تهیه شده نسبت به پودر میکرونی است. زیرا در بین شکل‌های هندسی کره کمترین نسبت سطح به حجم را داراست.

لازم به ذکر است که آگلومراسیون نانوذرات سبب کاهش واکنش‌پذیری پودر آلومینیم در هوا می‌شود[16]. بنابراین علت دیگر مرتبط با واکنش‌پذیری بیشتر نانوپودر آلومینیم احتمالاً به ضخامت بیشتر لایه اکسیدی روی سطح نانوذرات نیز بر می‌گردد. زیرا لایه محافظ اکسیدی با نقطه ذوب بالا سبب کاهش میزان آگلومراسیون نانوذرات طی افزایش دما تا رسیدن به دمای احتراق می‌شود.

مطلب حائز اهمیت دیگر در این نتایج گرمای بیشتر حاصل از واکنش اکسیداسیون نانوپودر نسبت به پودر میکرونی است. این موضوع از سطح زیر پیک گرمازای بیشتر مربوط به اکسیداسیون نانوپودر در منحنی DTA شکل ۵ (الف) نسبت به سطح زیر پیک گرمازای بسیار کوچک پودر میکرونی در شکل (٦- الف) برگرفته شده است. همچنین با توجه به اینکه سطح زیر هر یک از پیک‌های گرمازا و گرماگیر بیانگر سهم آلومینیم فلزی واکنش کرده در آن فرآیندها است، ملاحظه می‌شود در نمونه نانوپودر عمده آلومینیم در واکنش گرمازای اکسیداسیون شرکت کرده در حالی که تنها بخش ناچیزی از آن در مرحله بعد طی واکنش گرماگیر ذوب شده است. اما در نتایج DTA مربوط به نمونه میکرونی نتایج برعکس است. به نحوی که طی فرآیند اکسیداسیون در حالت جامد تنها مقدار ناچیزی از نمونه اکسید شده (سطح زیر پیک گرمازای کوچک) و عمده پودر در واکنش ذوب شرکت کرده است (سطح زیر پیک گرماگیر بزرگ). این موضوع نیز تأیید دیگری بر واکنش‌پذیری بالاتر نانوپودر آلومینیم تهیه شده در این پژوهش است. بنابراین علی‌رغم وجود درصد بالاتر آلومینیم فلزی در پودر میکرونی در مقایسه با نانوپودر، واکنش‌پذیری نانوپودر بیشتر از پودر میکرونی است. از این رو، درصد آلومینیم فلزی موجود در پودر نمی‌تواند معیاری صحیح در ارزیابی میزان واکنش‌پذیری آن باشد.

البته علت احتمالی دیگر سطح کمتر پیک گرماگیر مربوط به نانوپودر نسبت به پودر میکرونی و به عبارتی گرمای ذوب کمتر نانوپودر، افزایش سطح انرژی جامد ناشی از حضور عیوب یا بی‌نظمی‌ها در ساختارهای نانومتری است[17].

علاوه بر این مقدار آلومینیم فعال موجود در نمونه (c) از طریق منحنی TG و با استفاده از رابطه (۳) قابل محاسبه است [12].

$$c(\%) = \frac{108}{96}\Delta m(\%) \qquad (۳)$$

که در آن Δm درصد افزایش وزن در منحنی TG است. لذا با توجه به درصد افزایش وزن در مرحله اکسیداسیون نانوپودر تا حدود ۳۷ درصد، مقدار c حدود ٤٢ درصد به دست می‌آید. البته تفاوت در مقدار آلومینیم موجود در نتایج حاصل از EDS و TG به زمان نگهداری طولانی (حدود چند ماه) محصول در آزمایشگاه مربوط بوده که طی این مدت احتمالاً ضخامت لایه اکسید سطحی نانوذرات بیشتر شده است. با وجود این، بخشی از آلومینیم فلزی در نانوپودر از مرحله اکسیداسیون باقی مانده و پس از ذوب اکسید می‌شود. علت افزایش وزن مرحله دوم در منحنی TG نانوپودر (شکل ٥ (ب)) در دماهای بیش از $700\ ^{\circ}C$ نیز به همین موضوع مربوط است.

با این حال پودر میکرونی رفتاری عجیب در دماهای بالاتر از ذوب نشان می‌دهد. همان طور که در شکل (٦– ب) مشاهده می‌شود، پس از ذوب آلومینیم با افزایش دما نه تنها وزن افزایش نیافته بلکه کاهش وزن در نمونه اتفاق افتاده است. این در حالی است که با توجه به درصد آلومینیم ذوب شده بیشتر در این نمونه نسبت به نانوپودر، افزایش وزن قابل توجهی به سبب اکسیداسیون مذاب انتظار می‌رود. از دقت آزمایش نیز با تکرار آنالیز اطمینان حاصل شده است. دلیل این رفتار احتمالاً به خروج گازهای حل شده در آلومینیم میکرونی پس از ذوب نسبت داده می‌شود که از آنجا که مقدار آلومینیم ذوب شده نسب به مقدار اکسید شده قبل از ذوب بیشتر است، لذا این کاهش وزن مذاب نیز قابل توجه‌تر است.

نکته قابل توجه دیگر در منحنی‌های DTA به تفاوت نقطه ذوب آلومینیم در دو نوع پودر مربوط می‌شود. با توجه به شکل (٥ –الف) و (٦ – الف) نقطه ذوب نانوپودر و پودر میکرونی به ترتیب برابر $655\ ^{\circ}C$ و $660\ ^{\circ}C$ است. لذا همان‌طور که انتظار می‌رود، نانوپودر آلومینیم در دمای کمتری نسبت به پودر میکرونی ذوب می‌شود. این موضوع به افزایش شدید تعداد اتمهای سطحی ذرات نانومتری مربوط می‌شود. در واقع کاهش نقطه ذوب با کاهش اندازه ذرات با معادله گیبس – تامسون (Gibbs-Thomson equation) قابل توجیه است [17].

در پایان بایستی متذکر شد که تنها دلیل افزایش واکنش‌پذیری نانوپودر آلومینیم نسبت به پودر میکرونی ناشی از افزایش نسبت سطح به حجم نیست. برای تأیید این مطلب شاید بتوان به ارتباط زیر استناد نمود. با توجه به اینکه سطح ویژه نانوپودر حدود ٤ برابر پودر میکرونی است، اما درصد افزایش وزن ناشی از اکسیداسیون در حالت جامد نانوذرات حدود ۳٤ برابر پودر میکرونی است (با توجه به اینکه درصد افزایش وزن ناشی از اکسیداسیون پودر میکرونی حدود ۱/۱ درصد است). لذا این واکنش‌پذیری بالاتر نانوپودر آلومینیم تنها با افزایش مساحت سطح ویژه قابل توجیه نیست.

بایستی خاطر نشان نمود که احتراق مواد فعال مانند پودر آلومینیم یک واکنش شیمیایی بسیار پیچیده است و متغیرهای بسیار زیادی روی این گونه فرآیندهای مؤثر هستند [16]. به منظور درک ارتباط بین پارامترهای ساختاری و واکنش‌پذیری بیشتر پودرها، بررسی مکانیزم تغییرات ذرات پودر با افزایش دما ضروری به نظر می‌رسد. به عنوان مثال استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری به صورت درجا حین

گرمایش نمونه می‌تواند راه‌کاری مناسب باشد که البته جزء محدودیت امکانات محسوب می‌گردد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش خواص نانوپودر آلومینیم تهیه شده به روش تبخیر - چگالش بر اساس نگرش بر آن در کاربردهای احتراقی مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج TEM و EDS حاکی از اندازه متوسط ذرات ٤٥ نانومتری و حضور ۸۳/۵۹ درصد آلومینیم فلزی و فعال در محصول به دست آمده از فرآیند بود. همچنین بر اساس آنالیز BET مساحت سطح ویژه نیز m^2g^{-1} ۲٦/۲۲۷ بوده و قطر معادل BET حدود ۸۵ نانومتر محاسبه شد.

دمای شروع اکسیداسیون، دمای سرعت حداکثر اکسیداسیون و دمای ذوب نانوپودر آلومینیم تهیه شده به ترتیب برابر با ٤۹۰°C، ۵۲۸°C و ٦۵۵°C به دست آمد که این مقادیر کمتر از مقادیر مربوط به پودر میکرونی آلومینیم بودند. بنابراین به طور کلی و با توجه به مقایسه این مقادیر با نتایج سایر پژوهشگران نانوپودر آلومینیم تولید شده در این پژوهش دارای واکنش‌پذیری مطلوب و قابل قیاس با محصولات خارجی است. همچنین عوامل مؤثر بر واکنش‌پذیری بالای نانوپودر آلومینیم افزون بر نسبت سطح به حجم بالاتر آن شامل آگلومراسیون کمتر نانوذرات به سبب حضور لایه اکسیدی چند نانومتری روی آن، انحراف شکل ذرات از حالت کامل کروی و گستره وسیع اندازه ذرات به ویژه حضور ذرات با ابعاد کمتر از ۲۰ نانومتر است. علاوه بر این کاهش نقطه ذوب نانوپودر آلومینیم نسبت به پودر میکرونی به افزایش شدید تعداد اتم‌های سطحی مربوط است. همچنین گرمای ذوب نانوپودر کمتر از پودر میکرونی بوده که با حضور عیوب بیشتر در آن قابل تفسیر است.

مراجع

1. Gleiter, H., "Nanocrystalline materials", Progress in Materials Science, 33, pp.223-315, (1989).
2. Jung, J.H., Oh, H.C., Noh , H.S., Jib, J.H. and Kim, S.S., "Metal nanoparticle generation using a small ceramic heater with a local heating area", Aerosol Science, 37, pp.1662-1670, (2006).
3. Kearns, M., "Development and applications of ultrafine aluminum powders", *Materials Science and Engineering A*, 375-377, pp.120-126, (2004).
4. Champion, Y. and Bigot, J., "Synthesis and structural analysis of aluminum nanocrystalline powders", Nanostructured Materials, 10, pp.1097-1110, (1998).
5. Siegel, R. W., "Cluster-assembled nanophase materials", *Annual Review of Materials Science*, 21, pp.559-578, (1991).
6. Panda, S. and Pratsinis, S. E. "Modeling the synthesis of aluminum particles by evaporation-condensation in an aerosol flow reactor", *Nanostructured Materials*, 5, pp.755-767, (1995).
7. Aristizabal, F., Munz, R.J. and Berk, D., "Modeling of the production of ultra fine aluminum particles in rapid quenching turbulent flow", Aerosol Science, 37, pp.162-186, (2006).
8. Mench, M. M., Kuo, K. K., Yeh, C. L. and Lu, Y. C., "Comparison of Thermal Behavior of Regular and Ultra-fine Aluminum Powders (Alex) Made from Plasma Explosion Process", *Combustion Science Technology*, 135, pp.269-292, (1998).

9. Ermoline, A., Schoenitz, M., Dreizin, E. and Yao, N., "Production of carbon-coated aluminum nanopowders in pulsed microarc discharge", Nanotechnology, 13, pp.638-643, (2002).

10. Hosseini, S.H., Sheibani, S. and Valefi, Z., "Synthesis of aluminum nanopowder through evaporation-condensation method", *Proceedings of Iran International Aluminum Conference (IIAC2009)*, Tehran, I.R. Iran, April 22-23, pp.449-452, (2009).

11. Ataie, A., Sheibani, S., Khayati, G. R. and Asadi-Kohanjani, S., "Mechanical Alloying and Mechanical Activation; A technology for processing of nanomaterials" (In Persian), Jahad-e Daneshgahi Publication, Teharn, Iran, (2006).

12. Sun, J., Pantoya, M. L. and Simon, S. L., "Dependence of size and size distribution on reactivity of aluminum nanoparticles in reactions with oxygen and MoO_3", *Thermochimica Acta*, 444, pp.117-127, (2006).

13. Kwon, Y. S., Jung, Y. H., Yavorovsky, N. A., Illyn, A. P. and Kim, J. S., "Ultra-fine powder by wire explosion method", *Scripta Materiala*, 44, pp.2247-2251, (2001).

14. Ilyin, A., Gromov, A., An, V., Faubert, F., de Izarra, Ch., Espagnacq, A. and Brunet, L., "Characterization of aluminum powders I. Parameters of Reactivity of Aluminum Powders", Propellant Explosive Pyrotechnology, 27, pp.361-364, (2002).

15. Brown, M. E., "Introduction to thermal analysis; techniques and applications", London, Chapman and Hall, (1998).

16. Rufino, B., Boulch, F., Coulet, M.-V., Lacroix, G. and Denoyel, R., "Influence of particles size on thermal properties of aluminum powder", *Acta Materialia*, 55, pp.2815-2827, (2007).

17. Sun, J. and Simon, S.L., "The melting behavior of aluminum nanoparticles", *Thermochimica Acta*, 463, pp.32-40, (2007)